

## BaTiO<sub>3</sub> 요업체에서 입성장에 따른 치밀화 거동

이태현 · 김정주 · 김남경 · 조상희

경북대학교 무기재료공학과  
(1994년 8월 26일 접수)

### Densification Behavior of BaTiO<sub>3</sub> Ceramics with Grain Growth

Tae-Heon Lee, Jeong-Joo Kim, Nam-Kyoung Kim and Sang-Hee Cho

Dept. of Inorganic Materials Eng., Kyungpook National University

(Received August 26, 1994)

#### 요 약

하소온도가 각각 1200°C 그리고 1350°C 인 BaTiO<sub>3</sub> 분체를 소결하였을 때의 소결밀도 변화를 입성장과 관련시켜 조사하였다. 1200°C 에서 하소한 BaTiO<sub>3</sub> 분체는 소결도중 비정상 입성장거동을 나타내었다. 입자성장 속도가 빠른 비정상 입성장에 의해 소결초기 치밀화속도가 촉진되었지만 소결시간이 길어짐에 따라 비정상 입자들끼리 서로 만나게 되면 삼중점에 존재하던 기공들의 합체에 의해 급격하게 밀도가 저하하였다. 반면에 1350°C 에서 하소하여 소결도중 정상적인 입성장을 유발시킨 경우에는 소결시간이 증가할수록 점진적인 치밀화가 일어났다.

#### ABSTRACT

Variation of sintered density of BaTiO<sub>3</sub> powder calcined at 1200°C and 1350°C was investigated with respect to the grain growth behavior. It was found that BaTiO<sub>3</sub> powder, which was calcined at 1200°C, showed abnormal grain growth behavior during sintering process. At initial stage of sintering process, the densification rate of specimen was accelerated with rapid grain growth caused by the abnormal grain growth. But with the increase of sintering time, abnormally grown grain met each other and the density of specimen decreased drastically due to coalescence of pores located in triple junction. On the contrary, BaTiO<sub>3</sub> powder calcined at 1350°C showed normal grain growth behavior and gradually densified with the increase of sintering time.

**Key words:** BaTiO<sub>3</sub>, Abnormal grain growth, In densification

#### 1. 서 론

BaTiO<sub>3</sub> 세라믹스는 대표적인 강유전체로 유전체, 압전체 그리고 PTCR용 소자 등의 넓은 응용범위를 가지며<sup>1-4)</sup> 이들 소자의 물성이 소결체의 미세조직에 따라 크게 달라지는 것으로 알려져 있다<sup>3,4)</sup>. 특히 BaTiO<sub>3</sub>계는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ferrite, B<sub>2</sub>C, 그리고 SiC 등과 더불어 비정상 입성장이 쉽게 유발되는 제<sup>5-8)</sup>로 비정상 입성장에 따른 치밀화거동을 살펴보는 것은 산업적인 측면 뿐만 아니라 학술적인 면에서 중요한 의미를 가지는 것으로 생각된다.

일반적으로 분체를 성형하여 고온에서 가열하게 되면 치밀화와 동시에 입자성장이 유발되게 된다<sup>5)</sup>. 이 경우 기공형태에 따른 열역학적 안정성의 측면에서 보면 입성장에 의해 기공주위를 둘러싸고 있는 고상입자의 배

위수가 감소되며 아울러 기공과 접하고 있는 고상입자의 계면이 기공을 중심으로 양의 곡률을 갖는 소멸 가능한 형태로 이행시킬 수 있기 때문에 빠른 입성장이 치밀화에 유리하게 작용하게 된다<sup>9,10)</sup>. 반면 치밀화 및 입자성장의 구동력이 상호 경쟁적 관계임을 고려할 때는 입성장을 억제하는 것이 오히려 치밀화에 좋은 영향을 미치게 된다<sup>11,12)</sup>. 이와같이 입성장과 치밀화 과정의 상관관계에 대한 다양한 제안이 있지만 이들은 대부분 정상적인 입성장과정을 갖는 경우에 국한되고 있다.

반면 비정상 입성장거동을 보일 경우 기공이 입자내에 포획됨으로서 치밀화에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있어<sup>13,14)</sup> 대부분의 연구<sup>15,16)</sup>가 치밀화를 위해 비정상 입성장을 억제시키는 방향으로 초점을 두고 있어 비정상 입성장과 치밀화의 상관관계를 도출한 결과는 상대적으로

로 부족한 형편이다. H. Mostaghaci 등<sup>17,18)</sup>은 BaTiO<sub>3</sub>계에서 fast firing이나 HIP을 이용하여 입성장을 억제하면서 치밀화를 도모하였는데 이는 실제 비정상 입성장이 유발되지 않는 것으로 알려져 있는 조성<sup>7,8)</sup> 즉, BaO과량첨가 혹은 화학정량 조성을 택하여 행하여졌기 때문에 엄밀한 의미에서 보면 비정상 입성장에 따른 치밀화의 상관관계를 알아보기에는 무리가 있다. 한편 R.J. Brook 등<sup>19)</sup>은 BaTiO<sub>3</sub>계의 경우 비정상 입성장이 유발됨에 따라 오히려 치밀화가 촉진되는 것을 관찰하고 이를 비정상적으로 자란 입자가 기공과 접하는 순간 기공주위의 고상입자 갯수를 급격히 감소시켰기 때문으로 해석한 바 있지만 이 또한 소결초기의 현상 설명에 국한되었고 소결 전과정을 통한 입자성장 거동의 변화 및 이에 따른 치밀화 과정의 전반적인 고찰은 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 BaTiO<sub>3</sub>계에서 비정상적인 입성장이 억제되는 경우와 비정상 입성장거동을 뚜렷하게 보이는 각각의 시편을 제조하고 소결시간에 따른 치밀화와의 상관관계를 입성장거동에 중점을 두고 비교 조사하였다. 이때 각각의 입성장은 하소온도를 달리한 분체를 사용함으로써 제어할 수 있었다.

## 2. 실험방법

본 실험의 시편제조공정은 일반적인 산화물 혼합방법을 따랐으며 원료분말은 시약급의 BaCO<sub>3</sub>(Duksan Pharmaceutical Co., Ltd.), 그리고 TiO<sub>2</sub>(Toho Titanium Co., Ltd.)를 사용하였다.

먼저 이들 시약을 BaTi<sub>1.01</sub>O<sub>3</sub>의 조성이 되게 칭량한 후 20시간 동안 습식으로 혼합하였다. 이들 혼합분체를 1200℃ 그리고 1350℃에서 각각 1시간 하소한 다음 다시 습식으로 20시간 동안 미분쇄하였다. 일반적으로 BaTiO<sub>3</sub>계에서는 TiO<sub>2</sub>량이 화학양론적 조성에서 과잉으로 첨가되는 경우에 비정상 입성장이 쉽게 유발되는 것으로 알려져 있다<sup>7,8)</sup>. 그러나 이들 분체를 인위적으로 고온에서 하소하게 되면 비정상 입성장의 seed가 되는 굵은 입자의 분율이 증가하게 되고 이에 따라 빠른 시간내에 비정상 입성장에서 정상적인 입성장 단계로 전이하게 된다<sup>7)</sup>. 따라서 본 실험에서는 1350℃에서 하소하여 seed grain의 갯수를 증가시킨 분체를 이용함으로써 소결도중 정상 입성장을 모도하였다. 혼합 및 미분쇄는 에탄올을 용매로 하였으며 폴리프로필렌통에서 지르코니아볼을 이용하여 불순물의 혼입을 최대한 억제하였다.

이들 각각의 하소분체는 결합제로 10 wt%, PVA 수용액을 5 wt% 첨가한 후 100 mesh체로 체조립하였다. 성

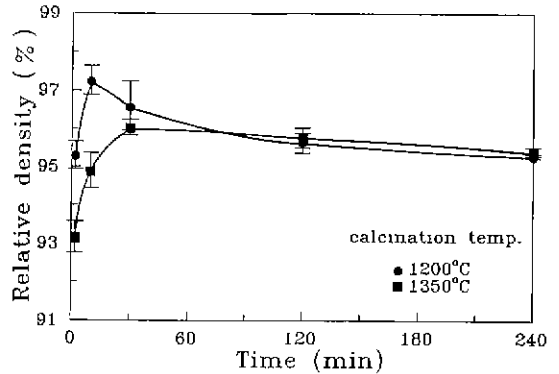


Fig. 1. Variations of relative density of BaTiO<sub>3</sub> specimens sintered at 1350℃ for various times with powder calcined at 1200℃ and 1350℃ for 1 hr.

형은 11.3 mmφ의 원통형 mold에서 98 MPa의 압력으로 일축 가압 성형하였으며 500℃에서 6시간 공기중에서 가열하여 성형체속에 포함된 결합제를 소각하였다. 소결은 1350℃에서 시간을 달리하여 0분에서 4시간까지 행하였으며 이때 승온속도는 5℃/min으로 하였고 소결후 노냉하였다.

온도를 달리하여 하소한 각각의 하소분체는 X선 회절분석을 행하였고, 레이저 회절입도분석기(Malvern Master sizer E)를 이용하여 입도분포를 측정하였다. 소결체의 미세조직을 관찰하기 위해서 각 시편을 다이아몬드 톱으로 절단한 후 절단면을 800, 1000, 1200, 2000 번의 연마지와 0.3 μm의 알루미늄아 paste를 이용하여 순차적으로 연마한 후 1250℃에서 10분간 열부식하였다. 소결시편의 밀도는 아르키메데스의 원리를 이용하여 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 1200℃와 1350℃에서 각각 1시간씩 하소한 BaTi<sub>1.01</sub>O<sub>3</sub>분체를 1350℃에서 소결하는 경우 소결시간에 따른 상대밀도변화를 나타낸 그림이다. 1200℃에서 하소한 분체의 경우 소결초기에 매우 빠른 치밀화거동을 보여 10분간 소결하였을 때 최대밀도(97.3±0.6%)에 도달한 다음 소결시간이 30분으로 증가되면 밀도가 96.6±0.9%로 오히려 감소하였다. 그 후 소결시간을 4시간까지 연장시켜도 치밀화는 도모할 수 없었고 전반적으로 밀도가 저하되는 경향을 나타내었다. 반면, 1350℃에서 하소한 분체의 경우에는 1200℃에서 하소한 분체에 비해 소결시 치밀화속도는 떨어져 30분간 소결하였을 때 최대밀도(96±0.4%)에 도달한 다음 이후 소결시간 증가에

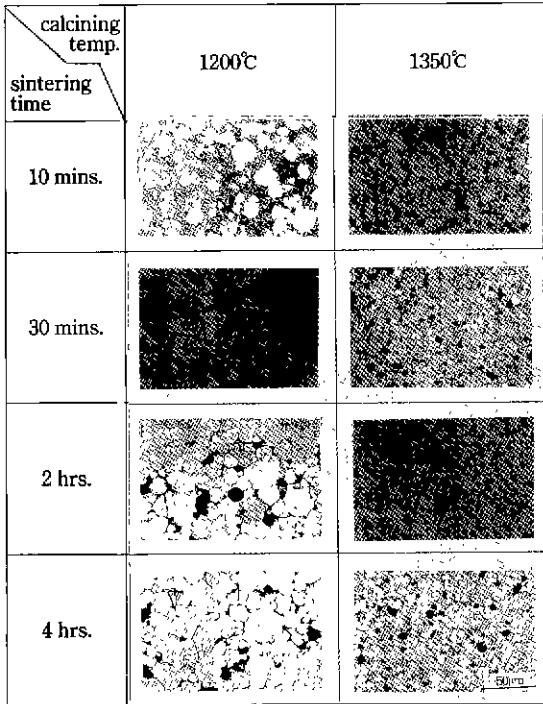


Fig. 2. Microstructures of BaTiO<sub>3</sub> specimens sintered at 1350°C for various times with calcined powder at 1200°C and 1350°C for 1 hr.

따라 두드러진 밀도변화를 나타내지 않았다. 한편, 그림으로 나타내지는 않았지만 각각의 하소분체 및 소결체에서 X-선 회절분석 결과 모두 동일상으로 평가되었다.

Fig. 2는 이들 시편의 미세조직을 나타낸 것이다. 그림에 나타난 바와 같이 1200°C에서 하소한 분체는 10분간 소결하였을 1 μm 이하의 미세한 입자들 사이에 30 μm 이상 크게 성장한 입자가 함께 공존하고 있는 전형적인 비정상 입성장 거동을 보이고 있었다. 소결시간이 길어짐에 따라 비정상적으로 성장하는 입자의 분율이 증가하여 이들 입자들이 서로 접하게 되는데 소결시간이 2시간 이상이 되면 그림에서 나타난 바와 같이 미세한 입자는 모두 소멸되어 조직내의 입자 크기분포가 정상적인 입성장을 하였을 경우와 동일하게 되었다. 즉, 소결초기 비정상 입성장거동을 보이다가 소결시간이 증가하게 되면 이들 성장하는 입자들이 주위의 미세한 입자를 소모시키면서 서로 접하게 되어 정상적인 입성장거동을 보이는 것으로 믿어진다. 그런데 1350°C에서 하소한 분체를 소결한 경우에는 미세조직내의 입자크기분포가 소결초기에 이미 정상적인 입성장의 형태를 취하였고 소결시간을 4시간까지 연장하여도 소결체의 입자크기 분

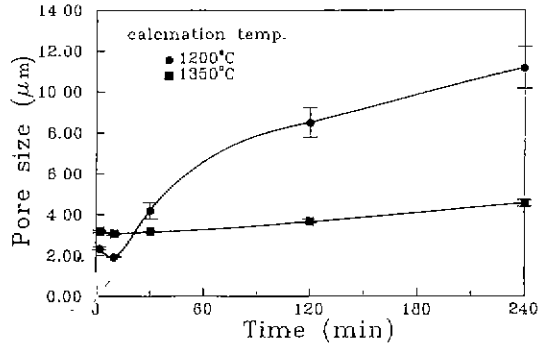


Fig. 3. Variations of pore size of BaTiO<sub>3</sub> specimens sintered at 1350°C for various times with powder calcined at 1200°C and 1350°C for 1 hr.

포는 크게 변화되지 않았음을 알 수 있다. 이는 하소온도가 높아질수록 하소분체중에 비정상적으로 크게 성장할 수 있는 입자의 양이 상대적으로 많아짐에 따라 소결초기에 이미 이들 입자들이 서로 만나게 되므로 나타나는 현상으로 추정되었다.

Fig. 3에는 이들 시편들의 소결시간에 따른 기공크기 변화를 나타내었다. 1200°C에서 하소한 분체를 소결하는 경우 소결시간이 10분일 때 기공크기는 2.0 ± 0.1 μm으로 소결시간이 2분일 때 2.4 ± 0.2 μm에 비해 17% 수축하였으나 소결시간이 30분, 2시간으로 늘어나면서 각각 4.2 ± 0.7 μm, 8.3 ± 1.2 μm로 급격히 증가하였다. 이와는 다르게 1350°C에서 하소한 분체의 경우 소결시간이 증가됨에 따라 기공크기가 점진적으로 증가하고 있음을 알 수 있었다. 결국 1350°C에서 하소한 분체의 경우 일반적인 요업체의 소결특성을 보이는 반면 1200°C에서 하소한 분체의 경우 비정상 입성장 거동이 나타나는 소결초기에 기공수축에 따라 치밀화가 촉진되지만 소결시간이 길어지게 되면서 입성장 거동이 정상적인 입성장으로 이행되면서 기공팽창 및 밀도저하가 동시에 유발됨을 알 수 있었다.

먼저 1200°C에서 하소한 분체의 경우 소결초기에 치밀화가 촉진되는 원인으로 두가지 가능성을 고려할 수 있다. 첫째, 낮은 온도에서 하소하는 경우 하소분체가 미세하게 되어 소결시 빠른 치밀화 거동을 나타낼 수 있다<sup>11,12)</sup>. 그러나 1200°C와 1350°C에서 각각 하소한 분체의 평균입경을 레이저 회절 입도분석법에 의해 측정된 결과 0.41 μm로 동일하였고, 또한 각 분체의 성형밀도는 각각 58.0 ± 0.5%와 64.0 ± 0.2%를 나타내어 오히려 고온 하소분체가 성형밀도가 높게 나타났다. 따라서 단순히 소결초기의 빠른 치밀화거동을 낮은 하소온도에 따른

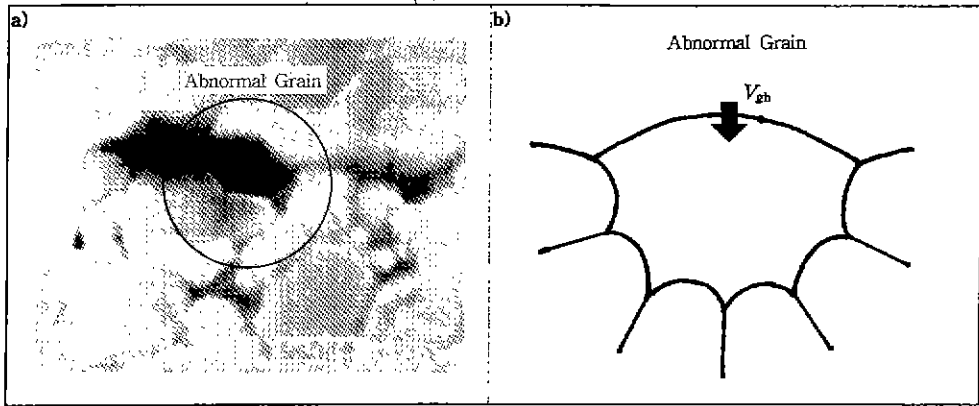


Fig. 4. (a) is microstructure and (b) is schematic diagram of large pore which is met by the advancing boundary of an abnormal grain in BaTiO<sub>3</sub> specimen sintered at 1350°C for 10 mins with calcined powder at 1200°C for 1 hr.

하소분체의 미세화나 성형밀도의 차이에 의한 것으로만 평가하기는 힘들다.

두번째로는 비정상 입성장에 따른 기공형태의 변화로 해석할 수 있다<sup>9,10</sup>. 일반적으로 기공의 형태는 기공을 둘러싸고 있는 입자의 갯수(배위수)와 입계와 기공이 이루는 이면각에 의해 결정되며 이에 따라 서로 다른 두가지 형태의 기공이 존재할 수 있다<sup>10</sup> 즉, 이면각이 일정한 값으로 고정되는 경우 기공을 둘러싸고 있는 입자의 갯수가 상대적으로 작을경우 기공의 모양은 기공을 중심으로 볼 때 양의 곡률을 나타내게 되어 기공과 고상입자가 이루는 계면이 곡률중심 방향으로 움직이면서 기공소멸이 가능해진다. 반면 기공을 둘러싼 입자의 배위수가 상대적으로 큰 경우는 기공과 고상입자의 계면이 음의 곡률을 나타내어 오히려 기공이 팽창하게 되며 기공소멸은 불가능해진다. 따라서 이경우 치밀화를 위해서는 입성장을 촉진시켜 기공주위의 고상입자 배위수를 감소시켜 소멸 가능한 기공형태를 만드는 것이 관건이라 할 수 있다. 한편, L.A. Xue는<sup>20</sup> 입자와 기공의 계면에너지 분석을 통하여 기공의 배위수가 높은 값을 가질 경우에도 비정상 입성장에 의해서 기공이 자발적으로 소멸할 수 있음을 제안한 바 있다.

Fig. 4의 a)는 1200°C에서 하소한 분체를 1350°C에서 10분간 소결한 시편에서 비정상 입자 주위의 기공형태 사진 그리고 b)에는 이에 대한 모식적 그림을 각각 나타낸 것이다. 기공주위를 1~2μm 정도의 미세한 입자와 함께 수십 μm의 비정상적으로 성장한 입자가 동시에 둘러싸고 있는데 특히 기공의 모양은 미세한 입자쪽에는 기공을 중심으로 볼 때 음의 곡률을 나타내었고 비정상

입자쪽은 양의 곡률을 각각 가지고 있다. 이러한 기공의 경우 이와같이 커다란 비정상 입자와 접하기 전에는 기공주위에 존재하는 입자의 수가 매우 많아 기공의 곡률이 모두 음의 값을 갖게 되어 실제로 소멸 불가능한 기공의 형태를 취하고 있었을 것으로 추정된다. 그러나 이러한 기공에 비정상 입자가 접하게 되면 모식도에도 나타난 바와 같이 기공의 배위수가 감소하게 되면서 비정상 입자쪽의 기공의 곡률은 기공을 중심으로 양의 값을 가지게 되고 부분적으로 기공소멸의 구동력이 생기면서 계면이 화살표방향으로  $V_{gb}$ 의 속도로 이동하게 되고 치밀화를 이룰 수 있게 된다. 결국 1200°C에서 하소한 분체에서 나타나는 소결초기의 빠른 치밀화거동은 비정상 입성장에 따른 기공모양의 변화에 의한 것으로 고려된다.

Fig. 5에는 1200°C에서 하소한 분체를 1350°C에서 30분 그리고 2시간 즉, 장시간 소결하였을 때의 기공주위의 미세조직과 이들 조직의 모식적인 그림을 동시에 나타내었다. Fig. 5의 a)에 나타난 바와 같이 1350°C에서 30분 소결하였을 경우 비정상적으로 성장한 커다란 입자들이 서로 접하고 이들 입자의 삼중점 부분에는 1μm 정도의 작은 입자와 상당량의 기공들이 존재하고 있음을 보여 준다. 그러나 2시간 소결한 경우는 Fig. 5의 b)에 나타난 바와 같이 커다란 입자들 사이에 존재하는 작은 입자들은 없어지고 8μm 정도의 커다란 기공만이 존재함을 알 수 있었다. 즉, 모식도에 나타난 것과 같이 비정상적으로 성장한 큰 입자들 사이에 작은 입자와 기공이 다수 존재하다가 소결시간이 증가하게 되면 비정상 입자들 사이에 존재하는 미세한 입자들은 비정상 입자의 성장에

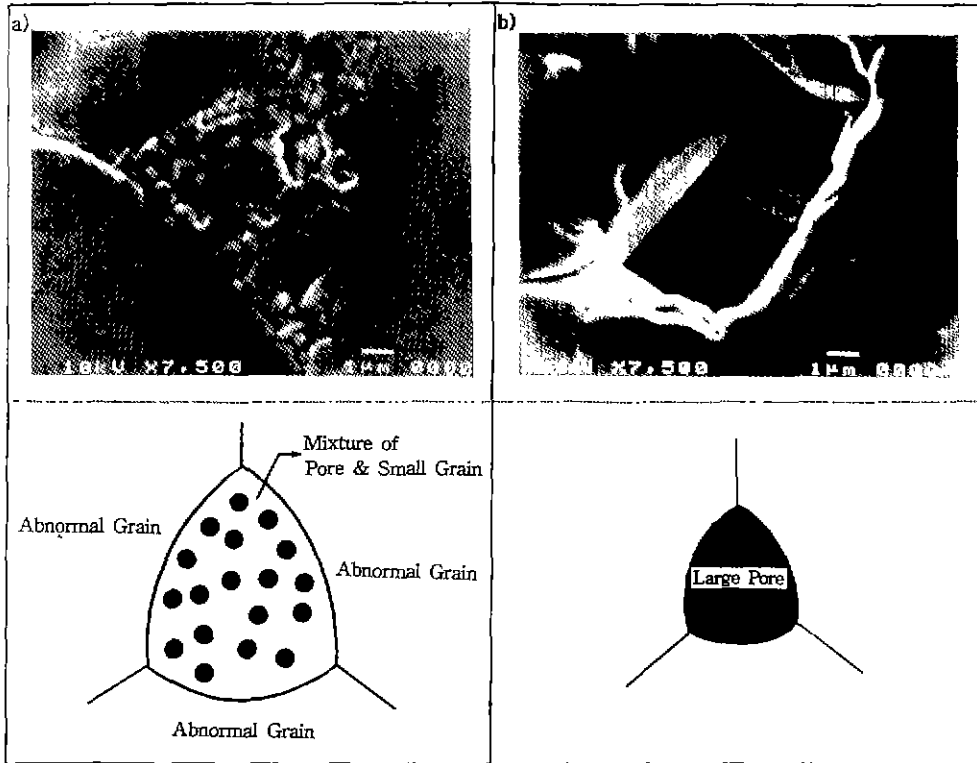


Fig. 5. Microstructures and schematic diagrams of pore in BaTiO<sub>3</sub> specimens sintered at 1350°C for (a) 30 mins and (b) 2 hrs with clacined powder at 1200°C for 1 hr.

의해 소멸되면서 이와 동시에 이들 입자들 사이에 존재하는 많은 기공들이 서로 만나게 되면서 하나의 기공으로 변화하게 된다. 이와같이 기공합체에 의해 하나의 기공으로 바뀌게 되면 동시에 기공과 접하는 고상계면의 곡률반경도 아울러 증가되면서 기공내의 압력이 감소하게 된다. 이에 따라 기공 팽창과 아울러 급격한 밀도저하를 유발하게 된다<sup>21-23</sup>.

결국 1200°C 에서 하소한 분체를 장시간 소결하였을 때 소결밀도가 급격히 감소되고 기공크기가 급격히 증가한 것은 비정상적으로 성장한 입자들이 서로 접하는 시점 이후 이러한 기공합체 현상에 의해 유발된 것으로 생각되었다. 반면 1350°C 에서 하소한 분체의 경우에는 소결 전과정을 통해 비정상적인 입성장이 억제되었기 때문에 소결초기 빠른 입성장에 의한 기공소멸이나 소결후기의 기공합체 현상이 두드러지게 나타나지 않았고 이에 따라 일반적인 소결체의 치밀화거동을 나타낸 것으로 믿어진다.

#### 4. 결 론

BaTiO<sub>3</sub>요업체의 경우 하소온도를 1200°C 로 하는 경우 소결시 비정상 입성장거동을 나타내었고 소결초기에 빠른 치밀화거동을 나타내었는데 이는 비정상 입성장에 따라 기공을 둘러싸고 있는 고상입자의 갯수를 감소시켜 기공소멸이 가능한 기공형태로 만들 수 있었기 때문으로 믿어진다. 한편, 장시간 소결을 행하였을 때는 오히려 밀도감소 현상이 나타났는데 이는 비정상적으로 성장하는 입자들 사이에 존재하는 작은 입자들이 모두 소멸하는 시점에서 이들 사이에 존재하는 기공들의 합체에 의한 기공팽창이 유발되었기 때문으로 해석하였다. 이로써 비정상 입성장은 소결초기 치밀화를 촉진하지만 소결 후반부에는 오히려 치밀화에 악영향을 미치는 것으로 평가되었다.

#### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 신하 재료계면공학연구센터의 지원으로 이루어진 것으로 관계제위 여러분께 감사드립니다.

## REFERENCES

1. W. Heywang, and H. Thomann, "Positive Temperature Coefficient Resistors," pp. 29-47, in *Electronic Ceramics*, Ed. by B.C.H. Steele, Elsevier Applied Science, London, and New York, 1991.
2. Laurel Sheppard, "Process Continues in Capacitor Technology," *J. Am. Ceram. Soc. Bull.*, **72**(3), 44-57 (1993).
3. Detlew Hennings, "Barium Titanate Based Ceramic Materials for Dielectric Use," *Int. J. High Technology Ceramics* **3**, 91-111 (1987).
4. G.H. Jonker and A.L. Stuijts, "Controlling the Properties of Electroceramic Materials Through Their Microstructure," *Philips tech. Rev.*, **32**, 79-95, 1971, No. 3/4.
5. W.D. Kingery et al., *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, pp. 448-513 John-Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.
6. G.R. Choi, "Influence of Milled Powder Particle Size Distribution on the Microstructure and Electrical Properties of Sintered Mn-Zn Ferrites," *J. Am. Ceram. Soc.*, **54**(1), 34-39 (1971).
7. Detlew F.K. Hennings, R. Janssen, and P.J.L. Reynen, "Control of Liquid-Phase-Enhanced Discontinuous Grain Growth in Barium Titanate," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(1), 23-27 (1987).
8. Helmut Schmelz and Helmut Thomann, "Twinning in BaTiO<sub>3</sub> Ceramics," *cfi/Ber. DKG* 61 (1984) Nr. 4/5.
9. W.D. Kingery and B. Francois, "The Sintering of Crystalline Oxides, I. Interactions Between Grain Boundaries and Pores," pp. 449-466 in *Sintering Key Paper*, Ed. by S. Somiya and Y. Moriyoshi, Elsevier Applied Science, London and New York, 1990.
10. F.F. Lange, "Sinterability of Agglomerated Powders," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(2), 83-89 (1984).
11. C. Herring, "Effect of Change of Scale on Sintering Phenomena," *J. Appl. Phys.*, **21**(3), 301-303 (1950).
12. R.L. Coble, "Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models," *J. Appl. Phys.*, **32**(5), 787-792 (1961).
13. R.J. Brook, "Pore-Grain Boundary Interactions and Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **52**(1), 56-57 (1969).
14. M.P. Harmer, "Science of Sintering as Related to Ceramic Powder Processing," pp. 824-839, in *Ceramic Transactions Vol. 1, Part B, Ceramic Powder Science* Ed. by G.L. Messing et al., The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1988.
15. R.J. Brook, "Fabrication Principles for the Production of Ceramics with Superior Mechanical Properties," *Proc. Br. Ceram. Soc.*, **32**, 7-24 (1982).
16. S.J. Bannison and M.P. Harmer, "A History of the Role of MgO in the Sintering of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," pp. 13-49, in *Ceramic Transactions Vol. 7, Sintering of Advanced Ceramics* Ed. by C.A. Handwerker et al., The American Ceramic Society, Inc., Westerville, Ohio, 1990.
17. H. Mostaghaci and R.J. Brook, "Fast-Firing of Nonstoichiometric BaTiO<sub>3</sub>," *J. Br. Ceram. Soc.*, **80**(5), 148-149 (1981).
18. H. Mostaghaci and R.J. Brook, "Production of Dense and Fine Grain Size by Fast Firing," *Trans. J. Br. Ceram. Soc.*, **82**, 167-170 (1983).
19. L.A. Xue and R.J. Brook, "Promotion of Densification by Grain Growth," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(2), 341-344 (1989).
20. L.A. Xue, "Thermodynamic Benefit of Abnormal Grain Growth in Pore Elimination During Sintering," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(8), 1536-1537 (1989).
21. C. Greskovich, "Preparation of High-Density Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> by a Gas-Pressure Sintering Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(12), 725-730 (1981).
22. R.L. Coble, "Sintering of Alumina: Effect of Atmosphere," *J. Am. Ceram. Soc.*, **45**(3), 123-127 (1962).
23. T.K. Gupta and R.L. Coble, "Sintering of ZnO: II, Density Decrease and Pore Growth During the Final Stage of the Process," *J. Am. Ceram. Soc.*, **51**(9), 525-528 (1968).